第29卷 第7期
2015 年 7 月

材 料 研 究 学 报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH

Vol. 29 No. 7
July 2015

二乙醇胺控制水热合成亚微米球形 $CoAl_2O_4$ 色料*

钟幸福子[1] 卢希龙[1] 曹春娥[1] 陈云霞[1,2] 沈华荣[1]

1. 景德镇陶瓷学院 材料科学与工程学院 景德镇 333403
2. 江西省先进陶瓷材料重点实验室 景德镇 333001

摘 要 以 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 和 $AlCl_3$ 为起始原料, 以NaOH为沉淀剂, 以二乙醇胺为包覆剂, 用水热法合成亚微米球形 $CoAl_2O_4$ 色料, 使用XRD、TEM和色度分析等手段研究了反应物浓度、n_{Co}/n_{Al} 和二乙醇胺加入量对合成色料的物相组成、颗粒形貌及大小和呈色的影响, 并从晶体生长动力学角度分析了二乙醇胺包覆控制下球形颗粒形成的原因。结果表明: 当 Co^{2+} 浓度为0.05 mol/L、n_{Co}/n_{Al} 为1∶2、二乙醇胺添加量为12%(V/V)时, 可制得亚微米级球形 $CoAl_2O_4$ 颗粒, 粒径大多为100−230 nm。加入的二乙醇胺能在晶粒成核和生长过程中定向吸附于顶点和边棱处产生空间位阻作用, 使颗粒发育成球形。

关键词 无机非金属材料, 球形 $CoAl_2O_4$, 水热法, 二乙醇胺, 包覆剂

分类号 TB321 文章编号 1005-3093(2015)07-0542-07

Diethanolamine Controlled Hydrothermal Synthesis of Submicron Spherical $CoAl_2O_4$ Pigments

ZHONG Xingfuzi[1] LU Xilong[1] CAO Chun'e[1**] CHEN Yunxia[1,2] SHEN Huarong[1]

1. School of Material Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, China

2. Jiangxi Key Laboratory of Advanced Ceramic Materials, Jingdezhen 333000, China

*Supported by National Natural Science Foundation of China No.51162016, and Graduate Innovation Foundation of Jingdezhen Ceramic Institute No.JYC1105.

Manuscript received September 26, 2014; in revised form January 12, 2015.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: 13707983241, E-mail: tycce@163.com

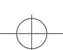
ABSTRACT Submicron spherical $CoAl_2O_4$ pigments were hydrothermal synthesized using $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ and $AlCl_3$ as raw materials, NaOH as the precipitant and diethanolamine (DEA) as capping agent, respectively. The effect of the concentration of raw materials, the ratio of n_{Co}/n_{Al} and the amount of DEA on the phase composition, particle size and morphology as well as the chroma of the as-prepared pigments was investigated by means of XRD, TEM and calorimetric analysis. The results show that submicron spherical $CoAl_2O_4$ pigments with size in a range of 100-230 nm could be synthesized under the conditions of n_{Co}/n_{Al}= 1: 2, Co^{2+} concentration 0.05 mol/L and DEA 12%(V/V). The formation of spherical particles was analyzed from the point of view of kinetically controlled crystal growth in the presence of DEA. It follows that during the nucleation and growth process of the crystalline particles, DEA molecules can be adsorbed onto the edges and vertices of the particles in a highly oriented manner thus causing steric hindrance, which enable the spherical growth of the crystalline particles to be possible.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, spherical $CoAl_2O_4$, hydrothermal method, diethanolamine, capping agent

尖晶石型 $CoAl_2O_4$ 的呈色能力强, 发色稳定, 是一种重要的无机蓝色料, 而高附加值的钴蓝色料更是业内研究和应用的热点[1]。用水热法合成的 $CoAl_2O_4$ 晶体发育良好、边棱清晰, 但是不利于色料的调制和印刷, 而细小的球形颗粒则使色料具有较好的调制、印刷性能[2]。因此, 合成球形 $CoAl_2O_4$ 色料有重要的理论意义和广阔的应用前景。

在水热合成过程中, 为了调控晶粒的形貌和大小通常引入包覆剂。包覆剂一般为表面活性剂, 在溶液中定向吸附于晶面上形成一层定向排列的包覆

* 国家自然科学基金51162016和景德镇陶瓷学院研究生创新基金JYC1105资助项目。
2014年9月26日收到初稿; 2015年1月12日收到修改稿。
本文联系人: 曹春娥, 教授



层。包覆剂与晶面的吸附具有能量/晶面选择性, 吸附反应可降低晶面能, 从而影响晶体的生长。因此, 在水热合成中引入适当的包覆剂可引导晶体择优取向生长, 调节各晶面的生长速率和控制晶粒的大小和形貌。Dinesh Rangappa等[3]在超临界水热条件下以钴和铝的硫酸盐为起始反应物, 以NaOH为沉淀剂, 以己酸和正己胺为包覆剂合成了粒径大约在10 nm左右的类四边形$CoAl_2O_4$。曹春娥等[4]以钴铝的氯盐为原料, 以NaOH为沉淀剂制得反应前驱体, 加入三乙醇胺和丙三醇的混合液体合成了粒径多为80 nm左右的球形尖晶石型$CoAl_2O_4$。

Fabien Hubert等[5]指出, 当包覆剂为短链的表面活性剂时能得到球形或短棒状产物。在胺类表面活性剂中, 用短链的伯胺、仲胺和叔胺作包覆剂时能控制晶体的形貌[3, 4, 6]。三乙醇胺作为叔胺, 是水热合成球形$CoAl_2O_4$的有效包覆剂[2, 7-9]。二乙醇胺为仲胺, 具备与三乙醇胺类似的性质。因此本文采用二乙醇胺作为包覆剂制备$CoAl_2O_4$, 研究反应物浓度、$CoCl_2·6H_2O$与$AlCl_3$的摩尔比(n_{Co}/n_{Al})和二乙醇胺加入量(体积分数)对合成$CoAl_2O_4$色料的影响。

1 实验方法

1.1 样品的制备

根据前期实验结果, 选择制备样品的工艺参数为: 填充度为70%, pH值为13, 反应温度为230℃, 保温时间为20 h。研究在二乙醇胺控制下反应物浓度、n_{Co}/n_{Al}和二乙醇胺添加量对合成$CoAl_2O_4$色料的影响。

按配比称量氯化钴($CoCl_2·6H_2O$, 分析纯)和氯化铝($AlCl_3$, 分析纯), 溶于30 ml去离子水中, 用磁力搅拌器20℃恒温搅拌, 同时滴加3 mol/L的NaOH(分析纯)溶液, 待沉淀完全后加入不同体积分数(V/V%)的二乙醇胺, 继续搅拌30 min后再补充适量的NaOH溶液最终控制前驱体的pH值为13。将前驱体按70%的填充度移入100 mL的反应釜内, 在230℃保温20 h合成$CoAl_2O_4$。反应完成后将产物用去离子水清洗, 在80℃烘干后得到色料样品。分别考察反应物浓度、n_{Co}/n_{Al}和二乙醇胺加入量对合成产物的影响。为了保证同组实验数据的可比性, 每组均做了最优工艺条件的实验, 具体实验安排如表1所示。

1.2 样品的表征

用Bruker D8 Advance型X射线粉末衍射仪对样品进行物相分析, 用JEM-2010透射电镜观察样品的显微形貌与颗粒大小, 用KONICA MINOLTA CM-5型分光测色计测定样品的色度。

2 结果和讨论

2.1 二乙醇胺控制下反应物浓度的影响

图1、图2分别给出了二乙醇胺12%水平添加, 反应物浓度不同的条件下样品的XRD图谱和TEM照片, 色度测试结果列于表2。

由图1可见, 在Co^{2+}浓度为0.05mol/L时就已出现尖晶石$CoAl_2O_4$衍射峰, 且没有杂相的衍射峰; Co^{2+}浓度为0.1 mol/L时除尖晶石$CoAl_2O_4$衍射峰外, 还出现了微弱的γ-AlO(OH)衍射峰; 当Co^{2+}浓度为0.15 mol/L时, γ-AlO(OH)衍射峰进一步加强; 当Co^{2+}浓度为0.3mol/L时不仅有$CoAl_2O_4$衍射峰, 而且伴有γ-AlO(OH)和Co-Al-LDHs的衍射峰。CHEN Zhi-Zhan等[10]指出, γ-AlO(OH)与Co-Al-LDHs的形成过程可表述为

$$Al^{3+}_{(aq)} + 3OH^-_{(aq)} = Al(OH)_{3(s)} \quad (1)$$

$$xAl(OH)_{3(s)} + (1-x)Co^{2+}_{(aq)} + (2-3x)OH^-_{(aq)} + xCl^-_{(aq)} + nH_2O_{(l)} = [Co_{1-x}Al_x(OH)_2](Cl^-)_x \cdot nH_2O_{(s)} \quad (2)$$

$$Al(OH)_{3(s)} = \gamma-AlO(OH)_{(s)} + H_2O_{(l)} \quad (3)$$

在反应(1)中$Al(OH)_3$是在前驱体制备过程中$AlCl_3$与NaOH溶液混合时产生, 此时尚未添加二乙

表1 实验安排表
Table 1 Experimental arrangements

$c(Co^{2+})$ (mol·L^{-1})	n_{Co}/n_{Al}	DEA proportion (%)
0.3、0.15、0.1、0.05	1:2	12
0.05	1:1.5、1:1.75、1:2、1:2.25、1:2.5	12
0.05	1:2	3、6、9、12、15

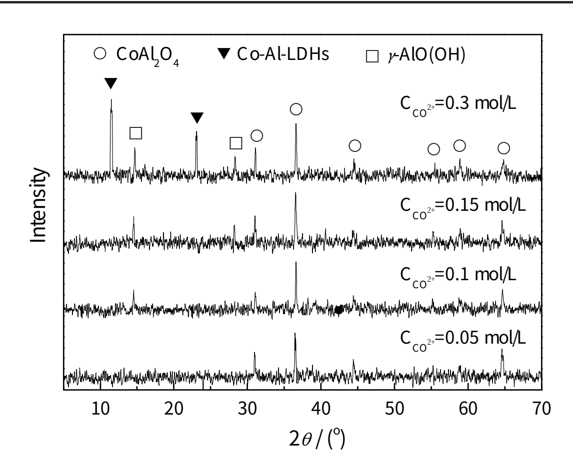


图1 不同Co^{2+}浓度样品的XRD图谱
Fig.1 XRD patterns of samples with different Co^{2+} ion concentrations

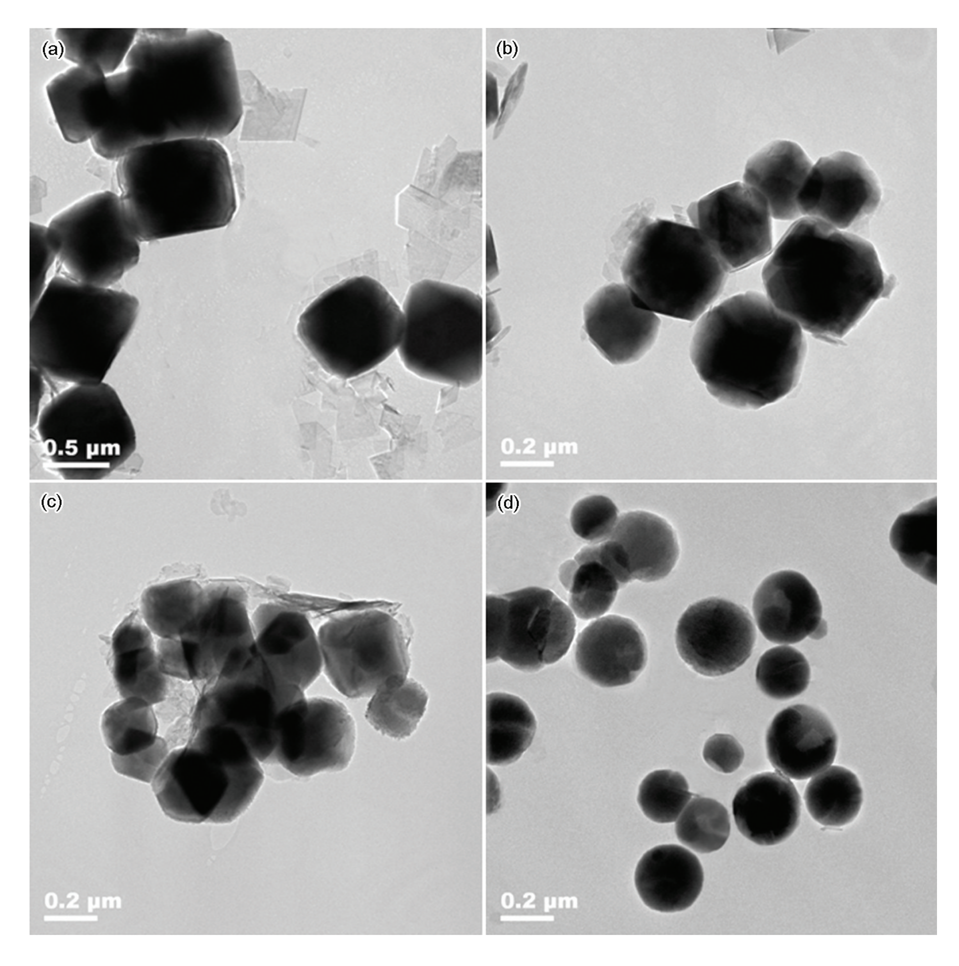


图2 不同Co^{2+}浓度样品的TEM照片

Fig.2 TEM photos of samples with different Co^{2+} ion concentrations (a) 0.3 mol/L, (b) 0.15 mol/L, (c) 0.1 mol/L, (d) 0.05 mol/L

表2 不同Co^{2+}浓度样品的色度测试结果

Table 2 Colorimetric test results of samples prepared at different Co^{2+} ion concentrations

$c_{(Co^{2+})}$ (mol·L^{-1})	*L**	*a**	*b**
0.05	40.52	-9.25	-18.76
0.1	41.79	-8.79	-13.12
0.15	42.23	-8.93	-11.99
0.3	47.17	-8.17	-23.28

醇胺, 反应进行地较为迅速和完全。在后续水热过程中, 二乙醇胺的引入以及前驱体浓度的增大一方面阻碍了反应(2)中各参与离子的扩散迁移, 抑制了反应的进行, 出现了未反应的$Al(OH)_3$, 在一定条件下以反应(3)生成γ-AlO(OH); 另一方面, 二乙醇胺的引入和前驱体浓度的增大使反应体系粘度增大, 反应扩散传质困难, 阻止了Co^{2+}扩散到γ-AlO(OH)微晶附近, 影响了$CoAl_2O_4$晶核的形成析出, 未能析出的部分为Co-Al-LDHs。在实验过程中, 当Co^{2+}浓度小于0.05 mol/L时, 较少的用量导致烘干后的产物也较少, 不利于后续的分析工作, 故未进行更低Co^{2+}浓度的实验。

图2给出了不同浓度样品的TEM照片。由图2可以看出, 当Co^{2+}浓度为0.3 mol/L时样品多为尖晶石的八面体和类四边形(111)面的菱形颗粒, 粒径大于500 nm, 同时伴随有薄片状的Co-Al-LDHs和γ-AlO(OH); Co^{2+}浓度为0.15mol/L时样品粒径为250−400 nm, Co^{2+}浓度为0.1 mol/L时多为200 nm−300 nm, 样品多呈六边形和四边形, 部分呈尖晶石的八面体形貌, 并有少量杂相。这些结果说明, 反应物离子浓度过高时加入二乙醇胺不能完全抑制晶体的生长。当Co^{2+}浓度为0.05 mol/L时形成了球形的$CoAl_2O_4$颗粒, 粒径大多为100−230 nm, 基本上没有杂相。以上TEM分析与XRD分析结果一致。

从晶体成核和生长动力学方面看, 原子密度小、能量高的晶面对生长基元的吸引力强, 生长速度快, 直至最后消失; 晶体最后被能量低、原子密度大的晶面包围[11]。对于本实验所述系统, 二乙醇胺在$CoAl_2O_4$尖晶石成核和生长过程中优先吸附在界面能较高的颗粒顶点和边棱处, 产生空间位阻作用, 从而影响了参与反应离子的扩散与迁移, 导致顶点和

边棱处生长较慢; 而面心处吸附量较少, 生长较快, 故在合适的前驱体浓度下经一定时间水热培育后便生成球形颗粒。

表2给出了不同前驱体浓度的色度测试结果, 其中L^*是明度, a^*和b^*是色度坐标, L^*值越大, 明度越高; $+a^*$—表示红色, $-a^*$—表示绿色; $+b^*$—表示黄色, $-b^*$—表示蓝色[12]。由表2可知, 随着Co^{2+}浓度的增加样品a^*值变化不大, L^*值逐渐增大, 说明合成产物颜色逐渐变浅, $-b^*$值先减小后增大, 在Co^{2+}= 0.3 mol/L时达到最大值, 说明样品呈色最蓝。

这些实验结果, 可结合TEM分析加以解释。图2d是Co^{2+}浓度为0.05 mol/L的结果, 可见其中没有不呈色的中间相, 全是球形$CoAl_2O_4$, 所以$-b^*$值比较大; 图2c、b是Co^{2+}浓度为0.10 mol/L、0.15 mol/L的结果, 其中都有不呈色的中间相, 所以$-b^*$值有所降低; 而Co^{2+}=0.3 mol/L时蓝度值最大, 其原因可能是: 第一, 此时虽有较多不呈色的中间相, 但$CoAl_2O_4$晶粒发育完全、尺寸明显较大(500 nm以上), 故而蓝度值较大; 第二, 蓝光的波长约为450 nm, 与在此条件下合成的$CoAl_2O_4$晶粒尺寸接近, 故当可见光照射在产物上时蓝色光波最容易被颗粒散射, 因而提高了样品的蓝度值。结合XRD和TEM可知, 此时样品中含有中间产物且$CoAl_2O_4$形貌为非球形。考虑到本实验的目的是制备球形的$CoAl_2O_4$, 综合上述, 确定起始反应物Co^{2+}浓度为0.05 mol/L, 相对应的Al^{3+}浓度为0.1 mol/L。

2.2 二乙醇胺控制下n_{Co}/n_{Al}的影响

图3给出了二乙醇胺12%水平添加下不同n_{Co}/n_{Al}样品的XRD图谱, 色度测试结果如表3所示。由图3可见, 当n_{Co}/n_{Al}=1∶1.5时只有Co-Al-LDHs的衍射峰; n_{Co}/n_{Al}=1: 1.75时Co-Al-LDHs的衍射峰减弱, 出现了$CoAl_2O_4$衍射峰。其原因是, 当Al^{3+}的用量

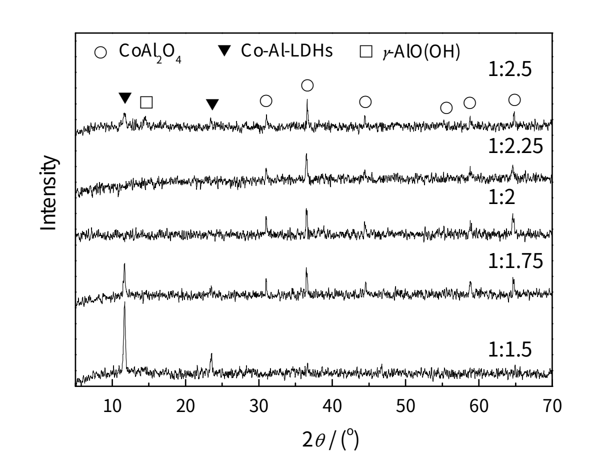


图3 不同n_{Co}/n_{Al}样品的XRD图谱
Fig.3 XRD patterns of samples with various n_{Co}/n_{Al}

表3 不同n_{Co}/n_{Al}样品的色度测试结果
Table 3 Colourimetric test results of samples with various n_{Co}/n_{Al}

n_{Co}/n_{Al}	L^*	a^*	b^*
1:1.5	62.1	-1.81	-11.76
1:1.75	49.5	-6.29	-18.89
1:2	42.01	-8.98	-19.96
1:2.25	44.23	-8.75	-19.04
1:2.5	45.71	-8.92	-18.87

小于化学计量比时参加反应的Al^{3+}浓度较低(Al^{3+}= 0.1 mol/L), 不利于生成γ-AlO(OH), 进而影响了Co-Al-LDHs与之结合析出$CoAl_2O_4$, 故出现Co-Al-LDHs的衍射峰。当n_{Co}/n_{Al}=1∶2、1∶2.25时, XRD图谱中只有纯的$CoAl_2O_4$相; 而当n_{Co}/n_{Al}=1∶2.5时除了$CoAl_2O_4$衍射峰之外, 还有较弱的Co-Al-LDHs和γ-AlO(OH)衍射峰, 这可能是因Al^{3+}用量较多, 多余的$Al(OH)_3$转化为γ-AlO(OH)。

卢希龙等[7]发现, 无添加剂时n_{Co}/n_{Al}为1∶1.75和1∶2的样品均能获得纯相的$CoAl_2O_4$。而在本实验条件下添加二乙醇胺后, n_{Co}/n_{Al}为1∶2和1∶2.25能得到纯相$CoAl_2O_4$样品。其原因是, $CoAl_2O_4$的形成遵循溶解析出机制[10], 当$[Co_{1-x}Al_x(OH)_2](Cl^-)_x\cdot nH_2O$形成并溶解后$Co^{2+}$扩散到γ-AlO(OH)微晶附近, 随着温度的提高反应釜中的水分蒸发, 使溶质达到过饱和度, $CoAl_2O_4$晶核形成并析出。在此过程中二乙醇胺所产生的空间位阻作用, 导致溶液中各离子迁移受阻, 加之起始反应物浓度较低, 故当Al^{3+}的用量小于化学计量比时更不利于反应进行, 因此产生了中间产物。

由表3可知, n_{Co}/n_{Al}=1∶1.5时其L^*值最大, 表明其呈色最浅, $-a^*$、$-b^*$值均较小。随着Al^{3+}用量的增多样品的L^*值明显减小, $-a^*$、$-b^*$值均增大, 到Co^{2+}∶Al^{3+}=1∶2时$-b^*$值达到最高, 样品呈色最蓝。继续增加Al^{3+}的量则L^*值增大, 样品颜色变浅, $-b^*$值逐渐减小。由此可以确定, 在本实验条件下当n_{Co}/n_{Al}=1∶2时可合成呈色好的纯相$CoAl_2O_4$。

2.3 二乙醇胺加入量的影响

图4和图5分别给出了二乙醇胺添加量不同样品的XRD图谱和TEM照片, 色度测试结果列于表4。由图4可见, 二乙醇胺的加入量不同只影响衍射峰的强度, 并不影响纯相$CoAl_2O_4$的生成。当加入量为3%时衍射峰较强, 随着二乙醇胺加入量的增多$CoAl_2O_4$的衍射峰逐渐减弱。衍射峰强说明晶体发育程度好, 表明二乙醇胺加入量影响晶体的结晶程

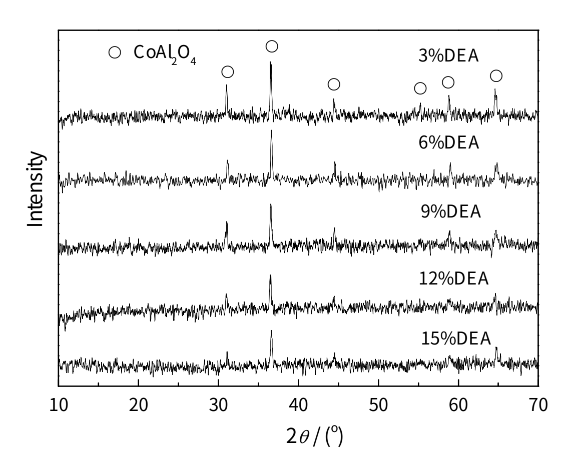


图 4 二乙醇胺加入量不同的样品XRD图谱

Fig.4 XRD patterns of samples with different DEA proportions

度。故当加入量较少时晶体尚能发育完全，衍射峰强度较高；而加入量较多时晶体发育被抑制，衍射峰强度较弱。由图5可以看出，二乙醇胺加入量不同产物的颗粒大小变化不大，粒径均在100~230 nm，但是形貌明显不同。二乙醇胺添加量为3%时颗粒多为八面体，少量为六边形，说明加入量较少时对$CoAl_2O_4$形貌的控制并不明显。晶体趋向于朝具有高表面能的晶面方向生长[13]，这类晶面不易保留，最终消失；能量较低、生长速度慢的晶面最终留存。二乙醇胺优先吸附于八面体的顶点处，阻碍了反应离子的迁移和扩散，并降低了顶点处的表面能，使此处的生长速度减慢；添加6%时颗粒基本为六边形与类六边形；添加9%时多数颗粒为球形，但仍然存在六

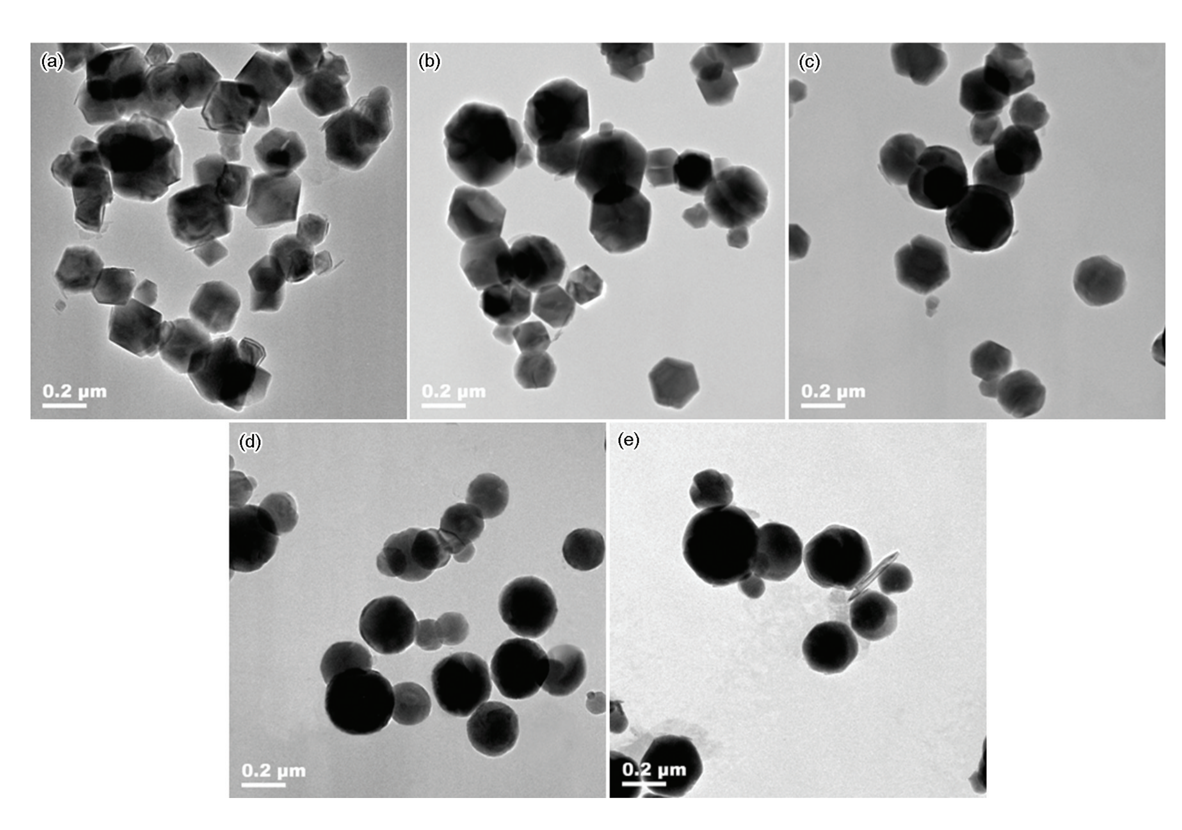


图 5 二乙醇胺加入量不同的样品TEM照片

Fig.5 TEM images of samples prepared with different DEA proportions (a) 3%, (b) 6%, (c) 9%, (d) 12%, (e) 15%

表 4 不同二乙醇胺加入量样品的色度测试结果

Table 4 Colourimetric test results of samples with different DEA proportions

DEA proportion/%	L^*	a^*	b^*
3	42.22	-9.23	-15.4
6	42.02	-9.46	-16.98
9	41.33	-9.53	-17.31
12	40.31	-9.15	-19.55
15	39.43	-9.89	-17.02

边形颗粒; 添加量为12%时可合成出纯相的球形$CoAl_2O_4$; 而添加量为15%时合成产物基本为球形, 但有少量中间产物。这也印证了XRD的结果, 二乙醇胺加入量较少时晶体发育较完全, 大部分呈完好的八面体形自形晶, 衍射峰强度就最强; 加入量增加, 则二乙醇胺对晶体生长的阻碍也增加, 使晶体难以发育完全, 最终形成了球形颗粒, 衍射峰强度变弱。

在水热合成条件下, 影响产物最终形貌的因素很多。本文制备的样品, 除尖晶石的八面体形与其底面四边形外, 还出现了六边形。根据结晶矿物学, 尖晶石属于等轴晶系的矿物, 其晶体具有高度对称性, 其形态主要有八面体以及八面体与立方体的聚形[14], 因此图中观察到的六边形是八面体与立方体聚形的{111}晶面[15]。

由表4可以看出, 随着二乙醇胺加入量的增加样品的L^*值总体呈减小的趋势, 但降幅不大, 说明样品颜色深浅程度变化不大。a^*值变化很小, $-b^*$值先增后减, 12%时是其最大值, 说明此时样品蓝色最佳。

综上所述, 在其他条件不变的条件下, 二乙醇胺的加入量(体积分数)为12%时能得到呈色较好的球形$CoAl_2O_4$。

3 结　论

1. 在水热合成$CoAl_2O_4$过程中加入二乙醇胺作为包覆剂能控制合成产物颗粒的形貌, 制备出亚微米级球形颗粒。其机理为: 加入二乙醇胺能够在晶粒成核和生长过程中定向吸附于顶点和边棱处, 产生空间位阻作用, 使生长基元的迁移受阻, 而吸附量较小的面心处生长速度较快, 使颗粒逐渐发育成球形。

2. 合成纯相$CoAl_2O_4$亚微米级球形色料颗粒的工艺条件为: 以$CoCl_2\cdot 6H_2O$和$AlCl_3$为原料、Co^{2+}浓度为0.05 mol/L、n_{Co}/n_{Al}为1∶2、二乙醇胺添加量为12%、pH=13、填充度70%、于230℃保温20 h, 所得的球形颗粒粒径多为100−230 nm。

3. Co^{2+}起始反应浓度大于0.05 mol/L、n_{Co}/n_{Al}小于或大于1∶2−2.25时, 产物中均含γ-AlO(OH)和/或Co-Al-LDHs杂相; 加入不同量的二乙醇胺均能合成较为纯相的$CoAl_2O_4$, 粒径大小没有明显的变化; 但是二乙醇胺的添加量明显影响合成产物的形貌和结晶程度, 只有当添加量为12%时才能合成出纯相球形$CoAl_2O_4$。

参 考 文 献

1 LU Xilong, HU Qi, YU Feng, CHEN Yunxia, CAO Chun’e, Structure, properties and development trends of ceramic cobalt blue pigments, Materials Review, **24**(8), 56(2010)
(卢希龙, 胡　琪, 余　峰, 陈云霞, 曹春娥, 陶瓷钴蓝色料的结构、性能及发展, 材料导报, **24**(8), 56(2010))

2 MIAO Lifeng, HU Qi, CAO Chun’e, HONG Chen, CHEN Yunxia, Effect of organic additives on the $CoAl_2O_4$ pigments synthesized by hydrothermal method, Journal of Synthetic Crystals, **42**(9), 1837 (2013)
(苗立峰, 胡　琪, 曹春娥, 卢希龙, 洪　琛, 陈云霞, 有机添加剂对水热合成$CoAl_2O_4$色料的影响, 人工晶体学报, **42**(9), 1837(2013))

3 D. Rangappa, S. Ohara, T. Naka, A. Kondo, M. Ishii, T. Adschiri, Synthesis and organic modification of $CoAl_2O_4$ nanocrystals under supercritical water conditions, Journal of Materials Chemistry, **17**(41), 4426(2007)

4 CAO Chun’e, HU Qi, CHEN Yunxia, LU Xilong, YU Feng, SHEN Huarong, HONG Chen, A method of spherical spinel nano cobalt blue pigment synthesized by hydrothermal methods, China, C04B41/85, CN102241528A(2011)
(曹春娥, 胡　琪, 陈云霞, 卢希龙, 余　锋, 沈华荣, 洪　琛, 一种用水热法制备球状纳米尖晶石型钴蓝色料的方法, 中国专利, C04B41/85, CN102241528A(2011))

5 F. Hubert, F. Testard, O. Spalla, Cetyltrimethylammonium bromide silver bromide complex as the capping agent of gold nanorods, American Chemical Society, **24**(17), 9219 (2008)

6 T. Sugimoto, X. P. Zhou, A. Muramatsu, Synthesis of uniform anatase TiO_2 nanoparticles by gel-sol method 4.Shape control, Journal of Colloid and Interface Science, **259**(1), 53 (2003)

7 LU Xilong, HU Qi, HONG Chen, CHEN Yunxia, SHEN Huarong, CAO Chun’e, Study on hydrothermal synthesis technique of spinel $CoAl_2O_4$ nanocolotants, Journal of Synthetic Crystals, **41**(2), 419 (2012)
(卢希龙, 胡　琪, 洪　琛, 陈云霞, 沈华荣, 曹春娥, 尖晶石型纳米$CoAl_2O_4$色料水热合成工艺研究, 人工晶体学报, **41**(2), 419 (2012))

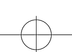
8 HU Qi, CAO Chun’e, CHEN Yunxia, SHEN Huarong, XIONG Chunhua, Effect of hydrothermal temperature and time on the properties of $CoAl_2O_4$ colorants, Materials Engineering, (Z2), 366(2010)
(胡　琪, 曹春娥, 陈云霞, 沈华荣, 熊春华, 水热合成温度与保温时间对纳米$CoAl_2O_4$色料性能的影响, 材料工程, (增2), 366 (2010))

9 CHEN Yunxia, HU Qi, CAO Chun’e, LU Xilong, HONG Chen, SHEN Huarong, Effects of Zn^{2+} and Cr^{3+} doping on nano-sized $CoAl_2O_4$ spinel pigments by hydrothermal processing, Journal of Inorganic Materials, **27**(12), 1317(2012)
(陈云霞, 胡　琪, 曹春娥, 卢希龙, 洪　琛, 沈华荣, Zn^{2+}、Cr^{3+}掺杂对水热合成纳米$CoAl_2O_4$尖晶石色料的影响, 无机材料学报, **27**(12), 1317(2012))

10 Z. Z. Chen, E. W. Shi, W. J. Li, Y. Q. Zheng, J. Y. Zhuang, B. Xiao, L. A. Tang, Preparation of nanosized cobalt aluminate powders by a hydrothermal method, Mater. Sci. Eng., **107**(2), 217(2004)

11 Y. D. Yin, A. P. Alivisatos, Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface , Nature, **437**(7059), 664(2005)

12 TANG Shaoqiu, Ceramic color measurement, China Ceramics, (2),



33(1984)
(唐绍裘, 陶瓷颜色的测量, 中国陶瓷, (2), 33(1984))

13 A. Dadi, D. Pradhan, Y. Sohn, K. T. Leung, Nanoscale shape and size control of cubic, cuboctahedral, and octahedral Cu-Cu_2O core-shell nanoparticles on Si(100) by one-step, templateless, capping-agent-free electrodeposition, American Chemical Society, **4**(3), 1553(2010)

14 LIU Shuxin, GU Xingyong, CAO Chun' e, *Ceramic mineral raw materials and petrographic analysis* (Wuhan, Wuhan University of Technology Press, 2007)p.189
(刘属兴, 顾幸勇, 曹春娥, *陶瓷矿物原料与岩相分析*(武汉, 武汉理工大学出版社, 2007)p.189)

15 ZHANG Zhenyu, YE Danian, DAI Changlu, ZHANG Hongsheng, CUI Shushan, WANG Baoqiang, Research of mechanism of imitation cuprum metal luster glaze pruduce metallic luster. China Ceramics, (121), 5(1991)
(张振禹, 叶大年, 戴长禄, 张洪生, 崔树珊, 王宝强, 仿铜金属光泽釉产生金属光泽的机理研究, 中国陶瓷, (121), 5(1991))

